

AD-A124 060 SOME PROPERTIES OF MIXED OXIDE LAYERS HAVING AMORPHOUS
STRUCTURES(U) FOREIGN TECHNOLOGY DIV WRIGHT-PATTERSON
AFB OH S A HOGARTH ET AL. 04 NOV 82

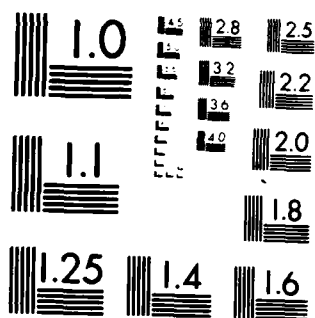
1/1

UNCLASSIFIED FTD-ID(RS)T-1390-82

F/G 20/12

NL

END
DATE
FILMED
JG-M-5
DTIC



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS-1963-A

ADA 124060

DTIC FILE COPY

FTD-ID(RS)T-1390-82

FOREIGN TECHNOLOGY DIVISION



SOME PROPERTIES OF MIXED OXIDE LAYERS HAVING
AMORPHOUS STRUCTURES

by

S.A. Hogarth and L.A. Wright



3 1983

A

Approved for public release;
distribution unlimited.

82 12 29 011

EDITED TRANSLATION

FTD-ID(RS)T-1390-82

4 November 1982

MICROFICHE NR: FTD-82-C-001458

SOME PROPERTIES OF MIXED OXIDE LAYERS HAVING
AMORPHOUS STRUCTURES

By: S.A. Hogarth and L.A. Wright

English pages: 7

Source: Proceedings of the 9th International
Conference on the Physics of Semiconductors,
Vol. 2, 1968, pp. 1352-1356

Country of origin: USSR

Translated by: Roger T. Crozier

Requester: AFWAL/AADO-2

Approved for public release; distribution unlimited.

THIS TRANSLATION IS A RENDITION OF THE ORIGINAL FOREIGN TEXT WITHOUT ANY ANALYTICAL OR EDITORIAL COMMENT. STATEMENTS OR THEORIES ADVOCATED OR IMPLIED ARE THOSE OF THE SOURCE AND DO NOT NECESSARILY REFLECT THE POSITION OR OPINION OF THE FOREIGN TECHNOLOGY DIVISION.

PREPARED BY:

TRANSLATION DIVISION
FOREIGN TECHNOLOGY DIVISION
WP-AFB, OHIO.

FTD-ID(RS)T-1390-82

Date 4 Nov 1982

U. S. BOARD ON GEOGRAPHIC NAMES transliteration SYSTEM

Block	Italic	Transliteration	Block	Italic	Transliteration
А а	<i>А а</i>	A, a	Р р	<i>Р р</i>	R, r
Б б	<i>Б б</i>	B, b	С с	<i>С с</i>	S, s
В в	<i>В в</i>	V, v	Т т	<i>Т т</i>	T, t
Г г	<i>Г г</i>	G, g	У у	<i>У у</i>	U, u
Д д	<i>Д д</i>	D, d	Ф ф	<i>Ф ф</i>	F, f
Е е	<i>Е е</i>	Ye, ye; E, e*	Х х	<i>Х х</i>	Kh, kh
Ж ж	<i>Ж ж</i>	Zh, zh	Ц ц	<i>Ц ц</i>	Ts, ts
З з	<i>З з</i>	Z, z	Ч ч	<i>Ч ч</i>	Ch, ch
И и	<i>И и</i>	I, i	Ш ш	<i>Ш ш</i>	Sh, sh
Й й	<i>Й й</i>	Y, y	Щ щ	<i>Щ щ</i>	Shch, shch
К к	<i>К к</i>	K, k	Ъ ъ	<i>Ъ ъ</i>	"
Л л	<i>Л л</i>	L, l	Ы ы	<i>Ы ы</i>	Y, y
М м	<i>М м</i>	M, m	Ь ь	<i>Ь ь</i>	'
Н н	<i>Н н</i>	N, n	Э э	<i>Э э</i>	E, e
О о	<i>О о</i>	O, o	Ю ю	<i>Ю ю</i>	Yu, yu
П п	<i>П п</i>	P, p	Я я	<i>Я я</i>	Ya, ya

*ye initially, after vowels, and after ъ, ѣ; e elsewhere.
When written as ё in Russian, transliterate as yë or ë.

RUSSIAN AND ENGLISH TRIGONOMETRIC FUNCTIONS

Russian	English	Russian	English	Russian	English
sin	sin	sh	sinh	arc sh	sinh ⁻¹
cos	cos	ch	cosh	arc ch	cosh ⁻¹
tg	tan	th	tanh	arc th	tanh ⁻¹
ctg	cot	cth	coth	arc cth	coth ⁻¹
sec	sec	sch	sech	arc sch	sech ⁻¹
cosec	csc	csch	csch	arc csch	csch ⁻¹

Russian English

rot curl
lg log

GRAPHICS DISCLAIMER

All figures, graphics, tables, equations, etc. merged into this translation were extracted from the best quality copy available.



RE: FTD-ID(RS)T-1390-82
Distribution unlimited is correct per
Ms. Foster, AFFTD/NIIS

A

SOME PROPERTIES OF MIXED OXIDE LAYERS HAVING AMORPHOUS STRUCTURES

S. A. Hogarth and L. A. Wright
Physics Department,
Brunel University,
London, W 3, England

Many oxides exhibit marked semiconductive properties, and their characteristics are well known. The technology involved in the production of many glasses is based upon the interaction of two or more oxides forming amorphous complexes. This process will see oxide properties vary substantially. Similar effects may occur in the case of other semiconductive materials as well. The properties of amorphous selenium differ greatly from those of crystalline selenium; the studies by Goryunova and Kolomiyets [1] of a $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ system with substitution by arsenic point to the existence of amorphous semiconductive materials. Other chalcogenides have been similarly studied, and it has been shown that the amorphous material products behaved like typical glasses. The literature reports only briefly on the deposition of layers having a good glass-like structure [2]; we have therefore studied the properties of thin films prepared by simultaneously depositing the oxide components of the glass. We knew that samples of hard glass possess a broad range of electrical and optical properties, and we hoped that by studying compositely deposited films we would be able to maintain reliable control of their composition. It is well known from the published literature on thin films of alloys that the problem of successful deposition consists in producing a film of the required composition. Simultaneous deposition requires very careful control of the rate of vaporization from each source [3].

Oxide glasses consist of the usual components of glass, SiO_2 , B_2O_3 and P_2O_5 , for example, plus modifiers, MgO , BaO , CaO or Na_2O for example, or amphoteric oxides, Al_2O_3 , TiO or ZnO for example. We have studied many systems and are reporting here some of our experimental results. We have also analyzed our results to establish the limits within which vitreous films preserve their semiconductive properties and whether they have a well marked forbidden energy band.

Experiments were first conducted in the deposition chamber (30 cm in diameter) of a 12E7 Edwards device. The geometrical configuration of the sources and the substrates was carefully analyzed to insure coating uniformity and control film thickness using a quartz crystal oscillograph. After testing a number of configurations we found the following geometry to give virtually uniform layers: two vaporizing sources were mounted on the diametrically opposite sides of a rotating holder with corresponding quartz oscillators located above them and directly below the rotating holder. Subsequent tests were conducted using a stainless steel, 48-inch diameter BA 510 Bal'zer vaporizer, which is of greater capacity and in which we could place our combination spray system. It proved possible in this instance to dispense with the rotating holder and to obtain uniform layers in a stationary system.

The configuration of our vaporization system is shown in Figure 1. This system made it possible for us to deposit films of uniform thickness and composition. As a substrate we usually used a microscope slide polished in a soda lime flame. The least observable change in frequency on the quartz oscillator with a natural frequency of 6 MHz was 10 Hz, which corresponded to a change in weight of 10^{-8} g. The change in frequency was used in the control circuit to regulate the silicon rectifiers, which varied the vaporizer current; this made it possible to maintain the rate of vaporization of the two oxide sources constant for the full 5-minute vaporization period. We usually deposited the film at a rate of $8 \cdot 10^{-8}$ cm of thickness per second. We had to maintain a reserve of material in the vaporizer sufficient to insure that any change in mass would be small. In addition to the oxides, we had to deposit layers of aluminum to serve as electrodes to measure the electrical and dielectrical properties of the films. To the extent permitted by substrate absorption, we measured optical properties by the conventional methods.

We studied the structural properties of our films by means of X-ray diffraction and with an electron microscope using carbon replicas.

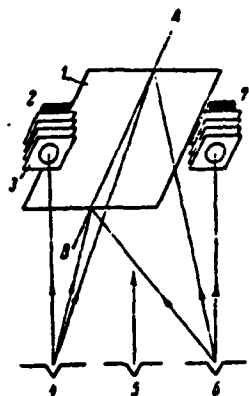


Figure 1. Configuration of sources, substrate and crystal oscillators in 48-inch diameter deposition chamber. 1 - substrate; 2 - oscillator 1; 3 - screen; 4 - oxide source; 5 - aluminum source; 6 - oxide source 2; 7 - oscillator 2.

We deposited our films such that the total mass sprayed and recorded by the quartz oscillators remained identical for films of all compositions. Deposition time was selected such that this mass was not a function of the rate at which the individual components were deposited and that it had an acceptable value for films of all compositions. The films were greater than 2000 \AA in thickness. We deposited at least four separate films for each composition, and the experimental results are consistent for all these films.

Experimental results. Let us now look at some of the results of our studies.

SiO₂/B₂O₃ films. Absorption spectra in most instances took the form shown in Figure 2, where the absorption peak occurs at a wavelength of roughly 300 nm (energy - approximately 4.1 eV). The edge of primary lattice absorption was not observed, however. Figure 3 shows typical curves for films of different compositions.

Neither the X-ray diffraction experiments nor electron microscopy revealed any crystallinity, so that either the films were vitreous or the dimensions of the crystals were so small as to be undetectable. The value of the dielectric constant varied continuously between 3.2 for the B₂O₃ and 5.2 for the SiO₂, while the electric strength varied between $1.2 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ for 60% SiO₂ and $0.35 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ for 100% SiO₂. Precise measurements of electrical conductivity were difficult to make at

room temperature. Dielectric losses ($\text{tg } \delta$) were only weakly dependent upon composition, but they increased quickly with frequency; a value of 0.018 was typical for a frequency of 1 kHz, 0.17 for 10 kHz.

SiO/B₂O₃ films. The properties of these films are analogous to those of SiO₂/B₂O₃ films, with the exception that their dielectric constant drops sharply for films containing more than 40% B₂O₃ as shown in Figure 4. Electric strength is 5% lower than for SiO₂/B₂O₃ films. Refractive index increases monotonically from 1.56 for B₂O₃ to 1.88 for 100% SiO, and its behavior corresponds to that predicted for a mixture of two substances not reacting with one another by the Gladstone-Dale law, which relates refractive index to density. We

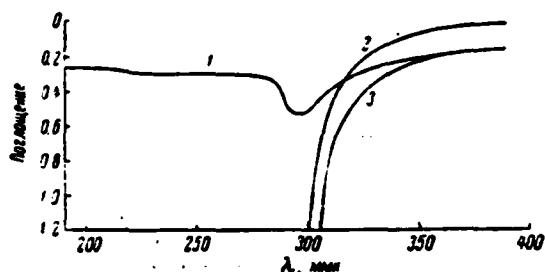


Figure 2. Typical absorption spectrum of a thin composite vitreous oxide film. 1 - film; 2 - substrate; 3 - film+substrate.

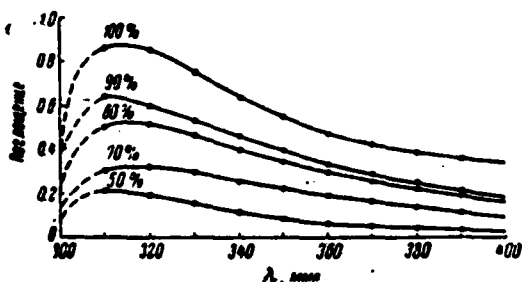


Figure 3. Absorption as a function of wavelength for various SiO₂/B₂O₃ films. SiO₂ content given in per cent.

studied films deposited at different oxygen pressures. With a change in residual air pressure from $6 \cdot 10^{-6}$ torr to 10^{-4} torr, the dielectric constant of films with a composition of 70% SiO/30% B₂O₃ dropped from 3.3 to 2.7, while $\text{tg } \delta$ at 1 kHz rose from 0.0042 to 0.01 and at 10 kHz decreased from 0.034 to 0.020; electric strength varied between 4.5 and $1.8 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$, refractive index between 1.74 and 1.52. The value $\text{tg } \delta$ for films of this composition deposited at $6 \cdot 10^{-6}$ torr rose rapidly to saturation at 150°C (10 kHz) but less rapidly on up to 180°C (1 kHz). An increase in $\text{tg } \delta$ and, consequently, in electric conductivity is common for nonmetallic conductivity, but does not

correspond to the known properties of semiconductors. Tests of the films for oxygen absorption show that their absorptivity is higher than in the case of the individual components. Structural studies show the total amorphousness and uniformity of the films.

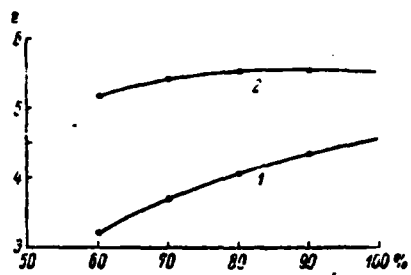


Figure 4. Dielectric constant ϵ of $\text{SiO}/\text{B}_2\text{O}_3$ (1) and $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (2) films as a function of composition. Content of SiO and SiO_2 given in per cent.

range, however. The dielectric constant (at 1 and 10 kHz) remained constant up to 100°C and then rose rapidly; $\text{tg } \delta$ increased from approximately 160°C in the case of films with a composition of 80% $\text{SiO}/20\% \text{As}_2\text{O}_5$. The refractive index varied continuously with changes in composition but did not accord with the Gladstone-Dale theory.

SiO/BaO films. The dielectric constant decreased continuously from 6 at 40% SiO to 3 at 100% SiO. At 1 kHz, $\text{tg } \delta$ first decreased but then rapidly rose with temperature, beginning at 160°C (10 kHz) and 240°C (1 kHz). The change in refractive index as a function of composition was constant and reached its minimum at 70% SiO/30% BaO. The dependence of optical absorption upon composition was once again not systematic, but showed maximum absorption at a composition of 70% SiO/30% BaO. Structural studies showed that the films were amorphous, but slightly granular.

SiO/TiO films. It was discovered that the properties of films of all compositions are very sensitive to the residual oxygen pressure in the vacuum chamber. Under the effect of a glow discharge and

SiO/As₂O₅ films. It proved impossible in this instance to obtain the same dependences upon composition as in the preceding systems, what with the fact that films containing more than 60% As_2O_5 are unstable. In the case of films containing lesser amounts of arsenic, the dependence of optical absorption upon wavelength varied extremely randomly with the change in composition; all films exhibited anomalies in the 180-320 nm

other treatment, absorption decreases, probably in consequence of the drop in oxygen output; in this instance, the refractive index drops for films with a composition of 80% SiO/20% TiO.

4. *Discussion and conclusions.* Oxides with high resistance, which usually crystallize into a strictly defined pattern and exhibit semiconductor properties, can be deposited in combination such that they form thin vitreous layers with properties differing sharply from those of their component oxides. Some systems may exhibit a very simple dependence of these properties upon composition. In other instances this dependence is only random. Structural studies show that with careful control of the vaporization process we can obtain truly vitreous structures. Studies of amorphous and liquid semiconductors have shown that the similarity of the properties of the crystalline and amorphous or liquid states of one and the same substance is a consequence of the short-range order in the noncrystalline state [4]. The absence of any well-defined boundary of primary lattice absorption in our films points to the fact that the nature of the bond in the vitreous and crystalline states differs sharply. Results of a study of dielectric losses as a function of temperature confirm this point of view. All systems nevertheless contain SiO_n ($1 < n < 2$), and the anomaly in the optical absorption curve in the vicinity of 4.1 eV indicates that this substance preserves some of its properties even in the vitreous state. Gubanov (5) has shown that impurities in amorphous semiconductors play a less important role than in crystalline substances, and the results presented here accord with this point of view. Rearrangement of the atoms around the "impurity" occurs much more easily in amorphous substances than in crystals with a strict order.

We are grateful to Dr. A. Holland and Mr. D. J. Pacey for fruitful discussions.

DISCUSSION

P. Rappaport. How does SiO's dielectric constant change with the addition of TiO? Are you sure there wasn't any TiO_2 or SiO_x in your samples?

C. A. Hogarth. We should never be sure there wasn't any TiO_2 or SiO_x in our samples. But the great difference in the results presented

in detail for layers comprised of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ permit us to assume that we have accurately controlled our compositions, accurately enough to enable us to present our results as applying to SiO-TiO films. Since we were trying to obtain amorphous layers, we made no attempt to determine how many atoms the oxygen was bonded with. SiO_2 's dielectric constant decreased with the addition of TiO_2 .

BIBLIOGRAPHY

1. Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, ЖТФ, 25, 984, 2669, 1955; Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 1496, 1956.
2. W. Hanlein, IV^{ème} Congrès International du Verre. Paper VIII-2.
3. S. Fujiwara, J. Opt. Soc. Am., 53, 880, 1963.
4. А. Р. Регель. В сб.: Вопр. теор. и исслед. полупроводн. и процессов полупроводн. металлургии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 12—18.
5. А. И. Губанов. Квантово-электронная теория аморфных проводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.

DISTRIBUTION LIST

DISTRIBUTION DIRECT TO RECIPIENT

<u>ORGANIZATION</u>	<u>MICROFICHE</u>
A205 DMAHTC	1
A210 DMAAC	1
B344 DIA/RTS-2C	9
C043 USAMIIA	1
C500 TRADOC	1
C509 BALLISTIC RES LAB	1
C510 R&T LABS/AVRADCOM	1
C513 ARRADCOM	1
C535 AVRADCOM/TSARCOM	1
C539 TRASANA	1
C591 FSTC	4
C619 MIA REDSTONE	1
D008 NISC	1
E053 HQ USAF/INET	1
E403 AFSC/INA	1
E404 AEDC/DOF	1
E408 AFWL	1
E410 AD/IND	1
E429 SD/IND	1
P005 DOE/ISA/DDI	1
P050 CIA/OCR/ADD/SD	2
AFTI/LDE	1
FTD	
CCN	1
NIA/PHS	1
NIIS	2
LLNL/Code L-389	1
NASA/NST-44	1
NSA/1213/TDL	2

1390-82

Литература

1. R. S. Allgaier, Phys. Rev. (в печати).
2. J. M. Ziman, Adv. in Phys., 16, 551, 1967.
3. A. F. Ioffe, A. R. Regel, Progr. in Semicond., 4, 237, 1960.
4. А. И. Губанов, Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. Изд. АН СССР, М., 1963.
5. J. E. Enderby, L. Walsh, Phil. Mag., 14, 911, 1966; J. E. Enderby, S. B. Hasan, C. J. Simmons, Adv. in Phys., 16, 667, 1967; А. А. Андреев, А. Р. Регель, ФТП, 1, 1832, 1967.
6. J. E. Robinson, Phys. Rev., 161, 533, 1967.
7. R. S. Allgaier, Phys. Rev., 165, 775, 1968.
8. N. F. Mott, Phil. Mag., 13, 898, 1966.
9. M. Cutler, C. E. Mallon, Phys. Rev., 144, 642, 1966.

XXIV-3

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ С АМОРФНЫМИ СТРУКТУРАМИ

С. А. Хорарт, Л. А. Райт

(C. A. Hogarth, L. A. Wright, Physics Department, Brunel University, London, W. 3, England)

1. Введение

Многие оксиды обнаруживают четко выраженные полупроводниковые свойства, и их характеристики хорошо известны. Технология производства многих стекол основана на взаимодействии двух или более оксидов, образующих аморфные комплексы. При этом процессе свойства оксидов существенно изменяются. Подобные эффекты имеют место и для других полупроводниковых материалов. Свойства аморфного селена сильно отличаются от свойств кристаллического селена; исследования Горюновой и Коломийца [1] на системе $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ с замещением мышьяком свидетельствуют о существовании аморфных полупроводниковых материалов. Аналогично исследовались другие халькогениды, и было показано, что получающиеся аморфные материалы вели себя как типичные стекла. В литературе лишь кратко сообщается о напылении слоев, имеющих хорошую стеклообразную структуру [2], поэтому мы исследовали свойства тонких пленок, приготовленных одновременным напылением оксидов, входящих в состав стекла. Известно, что образцы твердого стекла обладают широким диапазоном электрических и оптических свойств, и мы надеялись, что при изучении сложных напыленных пленок сможем осуществить надежный контроль за их составом. Из опубликованных работ о тонких пленках сплавов хорошо известно, что проблема успешного напыления заключается в получении пленки нужного состава. Для осуществления одновременного напыления необходимо очень тщательно контролировать скорость испарения из каждого источника [3].

Оксидные стекла состоят из обычных составляющих стекла, например SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , вместе с модификаторами, например MgO , BaO , CaO , Na_2O , или амфотерными окислами, например Al_2O_3 , TiO , ZnO . Мы исследовали много систем и сообщим здесь некоторые из экспериментальных результатов. В дополнение к этому мы проанализировали результаты, чтобы установить, в каких пределах стеклообразные пленки сохраняют полупроводниковые свойства и имеется ли у них хорошо выраженная запрещенная энергетическая полоса.

Перг
(диаметр
жение
с тем что
пленки с
испытани
рия, даж
ника по
шающего
распола
вращают
ты проя
Бальзер
ного из
объемом
ная нап
лось во
держате
ционерн
Устр
на рис.
лять п
В качес
полиров
предмет
метное
ляторе
10 гц, ч
10⁻⁸ г.
контрол
выпрям
теля, чт
парения
ми в те
да. Ско
кунду.
щества,
обходи
мерения
свойств
шение п
Стру
рентген
ных ре
Нап
ная ма
кова д
образо
ных ко
вов. П
соста
димые
всех эт

2. Экспериментальный метод

Первоначально эксперименты проводились в напылительной камере (диаметром 30 см) прибора Эдвардса 12Е7. Геометрическое расположение источников и подложек было тщательно проанализировано, с тем чтобы обеспечить однородное покрытие и управлять толщиной пленки с помощью кварцевого кристаллического осциллятора. После испытания нескольких расположений была найдена следующая геометрия, дающая практически однородные слои: два испарительных источника помещались на диаметрально противоположных сторонах вращающегося держателя, соответствующие им кварцевые осцилляторы располагались над ними непосредственно под вращающимся держателем. Последующие опыты проводились с использованием испарителя Бальзер БА 510 диаметром 48 см, изготовленного из нержавеющей стали, с увеличенным объемом, в котором могла разместиться сложная напылительная система. При этом оказалось возможным отказаться от вращающегося держателя и получать однородные слои в стационарной системе.

Устройство испарительной системы показано на рис. 1. С ее помощью можно было напылять пленки постоянной толщины и состава. В качестве подложки обычно использовалось полированное в пламени натронной извести предметное стекло микроскопа. Наименьшее заметное изменение частоты на кварцевом осцилляторе с собственной частотой 6 мГц равнялось 10 гц, что соответствовало изменению массы на 10^{-8} г. Изменение частоты использовалось в контрольной цепи для управления кремниевыми выпрямителями, которые меняли ток испарителя, что позволяло поддерживать скорости испарения двух оксидных источников постоянными в течение пяти минут испарительного периода. Скорость напыления обычно составляла $8 \cdot 10^{-5}$ см толщины в секунду. Необходимо было иметь в испарителе достаточный запас вещества, чтобы изменение его массы было малым. Кроме оксидов, необходимо было напылять слои алюминия в качестве электродов для измерения электрических и диэлектрических свойств пленок. Оптические свойства измерялись обычными методами, насколько позволяло поглощение подложек.

Структурные свойства пленок исследовались с помощью дифракции рентгеновских лучей и на электронном микроскопе с помощью угольных реплик.

Напыление производилось таким образом, чтобы полная напыленная масса, регистрируемая кварцевыми осцилляторами, была одинакова для пленок всех составов. Время напыления подбиралось таким образом, чтобы эта масса не зависела от скоростей напыления отдельных компонент и имела приемлемую величину для пленок всех составов. Пленки имели толщину свыше 2000 Å. Для каждого данного состава напылялись по крайней мере четыре отдельные пленки, и приводимые экспериментальные результаты являются совместимыми для всех этих пленок.

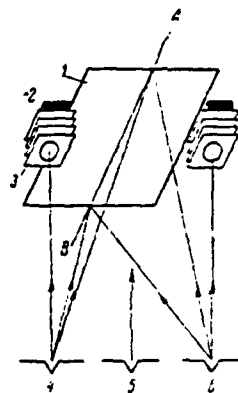


Рис. 1. Расположение источников, подложки и кристаллических осцилляторов в напылительной камере диаметром 48 см. 1 — подложка; 2 — осциллятор 1; 3 — экран; 4 — оксидный источник 1; 5 — алюминиевый источник; 6 — оксидный источник 2; 7 — осциллятор 2.

проводников. Изд.
erby, S. B. На-
реев, А. Р. Ре-

ОХ СЛОЕВ

iversity, London.

упроводнико-
логия произ-
х или более
роцессе свой-
ы имеют ме-
за аморфного
елена; иссле-
 b_2Se_3 с заме-
рфных полу-
ругие халько-
термалы вели
сообщается
структуру [2].
ленных одно-
та. Известно,
ном электри-
учении слож-
нтроль за их
авов хорошо
в получении
ого напыле-
ть испарения

екла, напри-
MgO, BaO,
iO, ZnO. Мы
эксперимен-
зировали ре-
зные пленки
них хорошо

3. Экспериментальные результаты

Приводим некоторые результаты наших исследований.

Пленки $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Спектры поглощения в большинстве случаев имели вид, показанный на рис. 2, где пик поглощения расположен при длине волны примерно 300 мкм (энергия около 4.1 эв). Однако край основного решеточного поглощения не наблюдался. Рис. 3 показывает типичные кривые для пленок различных составов.

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей и электронная микроскопия не обнаружили кристалличности, так что либо пленки

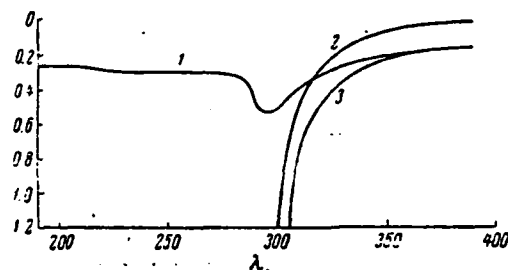


Рис. 2. Типичный спектр поглощения тонкой смешанной оксидной стеклообразной пленки.
1 — пленка; 2 — подложка; 3 — пленка + подложка.

были стеклообразными, либо размеры кристаллитов были так малы, что их нельзя было обнаружить. Величина диэлектрической проницаемости плавно менялась от 3.2 для B_2O_3 до 5.2 для SiO_2 , а электрическая прочность — от 1.2 мвб · см⁻¹ для 60% SiO_2 до 0.35 мвб · см⁻¹ для

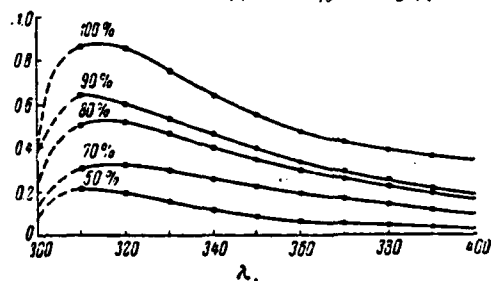


Рис. 3. Зависимость поглощения от длины волны для различных пленок $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$.
В процентах указано содержание SiO_2 .

100% SiO_2 . Точные измерения электропроводности при комнатной температуре было трудно осуществить. Диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) слабо зависели от состава, но быстро росли с частотой; типичной для частоты 1 кГц была величина 0.018, для 10 кГц — 0.17.

Пленки $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Свойства этих пленок аналогичны свойствам пленок $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, за исключением того, что диэлектрическая постоянная резко убывает для пленок, содержащих более 40% B_2O_3 , как показано на рис. 4. Электрическая прочность на 5% ниже, чем для пленок $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Показатель преломления монотонно увеличивается от 1.56 для B_2O_3 до 1.88 для 100% SiO_2 , и его поведение соответствует предсказываемому для смеси двух невзаимодействующих друг с другом веществ законом Гладстона и Дейла, связывающим показатель преломления с плотностью. Исследовались пленки, напыленные при

различных давлениях воздуха. Пленки состава 1 кГц увеличивались до 0.020, элементарный показатель преломления напыленных при 150°С (10 кГц) и, следовательно, водности, не. Опыты по абсорбции показывали, что способность к поглощению компонентов показывала не одну

Пленки $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Оказалось, что некие же зависимости для предыдущих, содержащих устойчивых, содержанием оптического волны весьма лась при из. все пленки с области 180–10 кГц) оставались, $\text{tg } \delta$ у $\text{SiO}_2/20\%$ As_2O_3 изменении с

Пленки $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. убывала от 1 убывал, но з (10 кГц) и 2 симости от $\text{SiO}_2/30\%$ BaO не была сист 70% $\text{SiO}_2/30\%$ были аморфными

Пленки $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. нок очень чувствительной камере. сорбция умеренно, и при состава 80% SiO_2

Оксиды с сего строго оп свойства, мо разуют тонкие, шимися от с можно наблюд

истве случаев
расположен при
Однако край
3 показывает

и электронная
либо пленки

или так малы,
ской проницае-
а, а электриче-
мгв·см⁻¹ для

комнатной тем-
пературы (tg δ)
типичной для

ны свойствам
еская постоян-
В₂O₃, как по-
чем для пле-
еличивается от
соответствует
их друг с дру-
им показатель
пыленные при

различных давлениях кислорода. При изменении остаточного давления воздуха от $6 \cdot 10^{-6}$ торр до 10^{-4} торр диэлектрическая проницаемость пленок состава 70% SiO₂/30% В₂O₃ уменьшалась от 3.3 до 2.7, tg δ при 1 кгц увеличивался от 0.0042 до 0.01, а при 10 кгц уменьшался от 0.034 до 0.020, электрическая прочность менялась от 4.5 до 1.8 мгв·см⁻¹ и показатель преломления — от 1.74 до 1.52. tg δ у пленок этого состава, напыленных при $6 \cdot 10^{-6}$ торр, быстро увеличивался до насыщения при 150° С (10 кгц) и менее быстро — до 180° С (1 кгц). Увеличение tg δ и, следовательно, электропроводности обычно для неметаллической проводимости, но не соответствует известным свойствам полупроводников. Опыты по абсорбции кислорода пленками показывают, что их абсорбционная способность выше, чем у отдельных компонентов. Структурные исследования показывают полную аморфность и однородность пленок.

Пленки SiO/As₂O₅. В этом случае оказалось невозможным получить такие же зависимости от состава, как для предыдущих систем, так как пленки, содержащие свыше 60% As₂O₅, неустойчивы. Для пленок с меньшим содержанием мышьяка зависимость оптического поглощения от длины волны весьма беспорядочно изменялась при изменении состава, однако все пленки обнаруживали аномалии в области 180—320 мкм. Диэлектрическая проницаемость (при 1 кгц и 10 кгц) оставалась постоянной до 100° С, а затем быстро увеличивалась, tg δ увеличивался примерно от 160° С для пленок состава 80% SiO/20% As₂O₅. Показатель преломления непрерывно изменялся при изменении состава, но не следовал теории Гладстона и Дейла.

Пленки SiO/BaO. Величина диэлектрической проницаемости плавно убывала от 6 при 40% SiO до 3 при 100% SiO. tg δ при 1 кгц сперва убывал, но затем быстро возрастал с температурой, начиная со 160° С (10 кгц) и 240° С (1 кгц). Изменение показателя преломления в зависимости от состава было непрерывным и имело минимум при 70% SiO/30% BaO. Зависимость оптического поглощения от состава снова не была систематической, но имелся максимум поглощения при составе 70% SiO/30% BaO. Структурные исследования показали, что пленки были аморфными, но слегка зернистыми.

Пленки SiO/TiO. Обнаружено, что при всех составах свойства пленок очень чувствительны к остаточному давлению кислорода в вакуумной камере. Под влиянием тлеющего разряда и другой обработки абсорбция уменьшается, вероятно, вследствие уменьшения выхода кислорода, и при этом уменьшается показатель преломления для пленок состава 80% SiO/20% TiO.

4. Обсуждение и выводы

Оксиды с высоким сопротивлением, которые обычно кристаллизуются строго определенным образом и обнаруживают полупроводниковые свойства, могут быть совместно напылены таким образом, что они образуют тонкие стеклообразные слои со свойствами, сильно отличающимися от свойств составляющих их оксидов. У некоторых систем можно наблюдать очень простую зависимость свойств от состава.

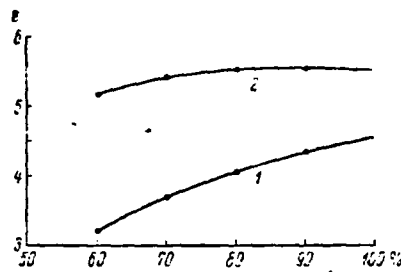


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости пленок ε SiO₂/B₂O₃ (1) и SiO₂/B₂O₃ (2) от состава. В процентах указано содержание SiO₂ или SiO₂.

В других случаях эта зависимость случайная. Структурные исследования показывают, что при тщательном контроле за испарительным процессом можно добиться получения истинно стеклообразной структуры. Исследования аморфных и жидких полупроводников показали, что подобие свойств кристаллического и аморфного или жидкого состояний одного и того же вещества является следствием сохранения ближнего порядка в некристаллическом состоянии [4]. Отсутствие четко выраженного края основного решеточного поглощения у наших пленок указывает на то, что природа связи в стеклообразном и кристаллическом состояниях сильно различается. Результаты исследования диэлектрических потерь в зависимости от температуры подтверждают эту точку зрения. Тем не менее во всех системах содержится SiO_n ($1 < n < 2$), и аномалия в кривой оптического поглощения в области 4.1 эв показывает, что некоторые свойства этого вещества сохраняются даже в стеклообразном состоянии. Губанов [5] показал, что примеси в аморфных полупроводниках играют менее важную роль, чем в кристаллических веществах, и приведенные здесь результаты согласуются с этой точкой зрения. Перестройка атомов вокруг «примеси» происходит в аморфных веществах гораздо легче, чем в кристаллах с их строгим порядком.

Мы благодарны доктору А. Холланду и мистеру Д. Дж. Пейси за плодотворные дискуссии.

Литература

1. Н. А. Горюнова, Б. Т. Коломиец, ЖТФ, 25, 984, 2669, 1955; Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 1496, 1956.
2. W. Hanlein, IV^{ème} Congrès International du Verre. Paper VIII-2.
3. S. Fujiwara, J. Opt. Soc. Am., 53, 880, 1963.
4. А. Р. Регель. В сб.: Вопр. теор. и исслед. полупроводн. и процессов полупроводн. металлургии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 12—18.
5. А. И. Губанов. Квантово-электронная теория аморфных проводников. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.

ДИСКУССИЯ

П. Раппапорт. Как диэлектрическая постоянная SiO изменяется при добавлении TiO ? Вы уверены, что в Ваших образцах не было TiO_2 или SiO_x ?

С. А. Хогарт. Никогда нельзя быть уверенным, что TiO_2 и SiO_x не было в образцах. Однако большое различие в результатах, представленных подробно для слоев $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO—B}_2\text{O}_3$, позволяет предполагать, что мы контролировали состав с точностью, достаточной для того, чтобы представлять наши результаты как относящиеся к пленкам SiO—TiO . Так как мы старались получать аморфные слои, то мы не определяли, с какими атомами связывался кислород. Диэлектрическая постоянная SiO уменьшалась с добавлением TiO .

XXIV-4

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ГРАФИТА

М. Тсукада, Я. Уемура

(M. Tsukada, Y. Uemura. Department of Physics, University of Tokyo, Tokyo, Japan)

1. Введение

При анализе различных экспериментов на графите успешно использовалась зонная модель Слончевского—Вейсса (СВ). Недавно Вильямсон, Фонер и Дрессельхауз [1] обнаружили, что осцилляции де Гааза—ван-Альфена на основных носителях в природном монокристаллическом графите (МКГ) значительно отличаются от таковых в хорошо отожженном пиролитическом графите (ПГ), в то время как осцилляции на основных носителях почти не отличаются. Далее, было найдено, что значение одного из параметров зоны Δ в ПГ составляет только

одну пятую параметров Ферми вбли В гексагонал что существ тических зо $k_z = \pm \frac{\pi}{c}$, св: «180° винтов ствительно вблизи H -то шается разу рядочения з ния образцо

Выяснени зонную стру цина настоя каждый сло идентифицир если смотрел слабой связи центровые н

Чтобы оп ($\alpha = 1, 2, 3$). ес то не кристалла. Е $A(n_1, n_2, m)$

$A'(n_1, n_2, m)$

$B(n_1, n_2, m)$

$B'(n_1, n_2, m)$

где $\Theta(n)$
 $\Theta'(n)$

и $a(n)$, $b(n)$
 $\tilde{a}(R)$, соотно

$a(i)$
 $b(i)$

где вектор n
 n

Вектор $a_{3/2}$
слоями. На

DAT
FILM
2-8